

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—16094

⑤ Int. Cl.³
C 25 D 5/10
B 32 B 15/04

識別記号

庁内整理番号
6575—4K
6766—4F

④ 公開 昭和58年(1983)1月29日
発明の数 4
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 金属基質上に歪許容性セラミック熱障壁被覆を施す方法

① 特 願 昭57—114757

② 出 願 昭57(1982)6月30日

優先権主張 ③ 1981年6月30日 ③ 米国(US)
④ 278938

⑦ 発 明 者 デュアンヌ・ルイス・ラツクル
アメリカ合衆国アリゾナ州メサ
・イースト・カエル・サークル
2044

⑦ 発 明 者 コンラッド・マーチン・バナス
アメリカ合衆国コネチカット州

⑦ 発 明 者 ボルトン・ヴォルピ・ロード56
フランシス・サルヴァトア・ギ
ヤラツソ

アメリカ合衆国コネチカット州
マンチエスター・グリーン・マ
ナー・ロード13

⑦ 出 願 人 ユナイテッド・テクノロジーズ
・コーポレイション
アメリカ合衆国コネチカット州
ハートフォード・フィナンシヤ
ル・プラザ1

⑦ 代 理 人 弁理士 明石昌毅

明 細 書

1. 発明の名称

金属基質上に歪許容性セラミック熱障壁被覆を施す方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属基質上に歪許容性セラミック熱障壁被覆を施す方法にして、

a. 基質の表面に稠密な付着性のセラミック被覆を着装する工程と、

b. セラミックを大きく蒸発させることなく且金属基質を熔融させることなくセラミックの表面を熔融させる条件にてセラミック被覆の表面を加熱する工程と、

c. 熔融されたセラミックを凝固させる工程と、
を含み、前記熔融されたセラミックの凝固時にセラミック被覆の熔融された部分に割れ目のネットワークが形成され、前記割れ目は前記セラミック被覆の表面に対し実質的に垂直に配向されていることを特徴とする方法。

(2) 金属基質上に歪許容性セラミック熱障壁被

覆を施す方法にして、

a. 基質の表面に稠密な付着性のセラミック被覆を着装する工程と、

b. セラミックを大きく蒸発させることなく且金属基質を熔融させることなくセラミックの表面を熔融させる条件にてセラミック被覆の表面を加熱する工程と、

c. 熔融されたセラミックを凝固させる工程と、

d. 部分的に割れ目を形成された被覆された基質を周期的に加熱し冷却する工程と、
を含み、前記熔融されたセラミックの凝固時にセラミック被覆の熔融された部分に割れ目のネットワークが形成され、前記割れ目は前記セラミック被覆の表面に対し実質的に垂直に配向されており、前記周期的加熱及び冷却の工程に於て前記割れ目が基質へ向けて内方へ伝播することを特徴とする方法。

(3) 金属基質上に歪許容性セラミック熱障壁被覆を施す方法にして、

a. 基質の表面に金属製ボンド被覆を着装する工

程と、

h. 基質の表面に稠密な付着性のセラミック被覆を着装する工程と、

i. セラミックを大きく蒸発させることなく且金属基質を溶融させることなくセラミックの表面を溶融させる条件にてセラミック被覆の表面を加熱する工程と、

d. 溶融されたセラミックを凝固させる工程と、を含み、前記溶融されたセラミックの凝固時にセラミック被覆の溶融された部分に割れ目のネットワークが形成され、前記割れ目は前記セラミック被覆の表面に対し実質的に垂直に配向されていることを特徴とする方法。

(4) 金属基質上に許容性セラミック熱障壁被覆を施す方法にして、

a. 基質の表面に金属製ボンド被覆を着装する工程と、

b. 基質の表面に稠密な付着性のセラミック被覆を着装する工程と、

c. セラミックを大きく蒸発させることなく且金

属基質を溶融させることなくセラミックの表面を溶融させる条件にてセラミック被覆の表面を加熱する工程と、

d. 溶融されたセラミックを凝固させる工程と、

e. 部分的に割れ目を形成された被覆された基質を周期的に加熱し冷却する工程と、

を含み、前記溶融されたセラミックの凝固時にセラミック被覆の溶融された部分に割れ目のネットワークが形成され、前記割れ目は前記セラミック被覆の表面に対し実質的に垂直に配向されており、前記周期的加熱及び冷却の工程に於て前記割れ目が基質へ向けて内方へ伝播することを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属基質上に許容性セラミック被覆を施す方法に係る。

当技術分野に於ては、長年に亘りセラミックの特性と金属の特性とを組合わせる努力が払われている。例えば、セラミックの熱特性と金属の塑性とを組合わせるべく、高温度に於て使用される金

属物品に保護セラミック被覆を施す多くの試みがなされている。

これまで解決されていない主要な問題は、金属とセラミックとの熱膨張係数が実質的に異なることにより、冷熱サイクルを受ける条件下に於てセラミック被覆が破壊するということである。

かかる問題を克服せんとしてこれまで採用された一つの方法は、金属表面に於ける実質的に全て金属である組成より被覆の外面に於ける全てセラミックである組成に順次被覆の組成を変化させること(グレーディング)である。かかる方法に於ては、熱膨張係数が被覆の厚さ方向に徐々に変化し、冷熱サイクルにより惹起される応力はその被覆を破壊させるほどには至らないものと考えられる。かかる方法の一つが米国特許第3,091,548号に記載されている。かかる組成を徐々に変化させる方法に於ける問題は、その被覆内に離散的に分散された金属粒子が酸化し且その体積を増大することにより、その被覆内に許容し難いほどの応力を発生するということである。

金属とセラミックとを組合わせる一般的な技術分野に於ては、金属構造体を保護すべくその金属構造体に接合されるタイルの如きセグメントに分割されたセラミック片を使用することが知られている。一般に大きな物品に適用されるかかる方法に於ては、各セラミック片は互いに接合されず、各セラミック片間の間隙によって金属構造体の熱膨張が受入れられる。しかしかかる方法は、極端な運転条件に晒され、また多数の小さな複雑な部品が低コストにて被覆される必要のあるガスタービンエンジンの構成要素の場合には、實際上不可能である。更に、かかるセグメントに分割されたセラミック片を用いる方法を使用する場合には、良好な金属-セラミックボンドを得ることが困難であるという問題がある。

本発明は金属基質上にセグメントに分割されたセラミック被覆を形成する方法を提供することである。本発明に於ては、金属製の物品はその外面に付着性のセラミック被覆を有しているものと仮定される。基質とセラミック被覆との間にはセラ

ミック被覆の付着を補助すべく、ボンド被覆若しくは介在層が介装されることが好ましい。セラミック表面層は強力な熱源を使用して割れ目を形成されることによりセグメントに分割される。セラミック被覆の自由面は急激に溶融され、その凝固時に割れ目が発生する。

以下に添付の図を参照しつつ、本発明を実施例について詳細に説明する。

本発明の用途は広い。本発明によるセグメントに分割されたセラミック被覆は、鉄基合金、ニッケル基合金、コバルト基合金の如き多くの種々の材料の基質に対し適用されてよいものである。同様に、セラミック被覆はジルコニア（好ましくはイットリアの如き元素にて安定化されたもの）、アルミナ、セリア、ムライト、ジルコン、シリカ、シリコンナイトライド、ハフニア、或る種のジルコン酸塩、ホウ化物、窒化物の如き広範囲のセラミックより選定されてよい。

本発明にとって必須の予備工程は、稠密且連続的な付着性のセラミック被覆にて被覆された基質

を用意することである。今日までプラズマスプレー法によりセラミック被覆の着装が行なわれているが、スラリー被覆法、スパッタリング法の如き他の方法も使用されてよいことは明らかである。セラミック被覆は基質に付着したものでなければならず、その場合の最良の付着性はセラミック被覆と基質との間にボンド被覆を介装することによって得られる。ボンド被覆としては種々の被覆が使用されてよい。例えばクロムの組成範囲が約20～45%であるMCr被覆、クロムの組成範囲が約15～45%でありアルミニウムの組成範囲が約7～15%であるMCrAl被覆、上記の組成以外の組成を有するMCr被覆、コバルトの組成範囲が約15～45%でありアルミニウムの組成範囲が約7～20%でありイットリウムの組成範囲が約0.1～5%であるMCrAlY被覆、クロムの組成範囲が約15～45%でありアルミニウムの組成範囲が約7～15%でありハフニウムの組成範囲が約0.5～7%であるMCrAlHf被覆などであってよい。尚これらのボンド被

覆に於て、Mはニッケル、コバルト、鉄及びそれらの混合物よりなる群より選定されたものであり、特にニッケルとコバルトとの混合物が好ましい。またボンド被覆としての有用性に悪影響を与えることのない範囲内に於て、上述のボンド被覆に対しシリコンの如き他の元素が少量にて添加されてよく、特にイットリウムは一つ又はそれ以上の希土類元素にて部分的に置換されてよい。MCrAlYボンド被覆が好ましく、この被覆によれば米国特許第4,248,940号に記載されている如く、セラミック被覆に対する優れた付着性が与えられる。しかし、本発明にとって重要なことはセラミック被覆を基質に対し付着させることであり、如何にすればかかる結果が得られるかについての詳細な点は本発明の必須要件をなすものではない。

ボンド被覆は、もしそれが使用される場合には、物理的着法やプラズマスプレー法の如き種々の方法により着装されてよい。経済性の観点からはプラズマスプレー法が好ましい。ボンド被覆の厚

さは例えば0.025～2.54mmの如く、広い範囲のものであってよい。

上述の如く、セラミック被覆は稠密なものではなければならない。プラズマスプレー法の場合には、セラミック被覆を稠密にすることはプラズマスプレーのパラメータを制御することによって達成される。一般に稠密な被覆は、粒子寸法の範囲が限定された微細なセラミック粉末を通常の入力電力よりも高い入力電力との組合せにて使用することにより得られる。Plasadyne SG100ガンを使用してスプレーされる安定化されたジルコンの場合には、全粉末の20%以下の粉末が0.055mm以下であり且全粉末の10%以下の粉末が0.037mm以下である平均0.044mmの粉末となるよう篩にかけられた粉末を使用すれば、最も良好な結果が得られることが解った。またこの場合、50ボルト、800アンペアの入力電力が使用され、スプレーガンから基板（基質）までの距離は約76.2mmであった。セラミック被覆の着装は5%のヘリウムを含むアルゴンキャリアガスを使

用して空気中にて行なわれ、基質は316℃以下の温度にまで冷却された。セラミック被覆の厚さは企図する用途に応じて広い範囲のものであってよい。被覆の厚さは0.025~8.35mm若しくはそれ以上であることが有用であるものと考えられる。

本発明の目的で、稠密なセラミック被覆は、金属組織学的方法により測定して、約15%以下の有孔度、好ましくは約10%以下の有孔度を有するものである。特に本発明に於ては、被覆された物品が幾つかのセクションに分割され、稠密に埋め込まれ、粒子を抜け出させることのない研磨法を使用して研磨され、しかる後Quantimet（登録商標）有孔度測定装置を用いて有孔度の測定が行なわれた。

上述の如き明らかに稠密であるセラミック被覆も、本発明の方法により以下の如くセグメントに分割されなければ、過激な冷熱サイクルを受ける条件下に於ては損傷を生じる。被覆をセグメントに分割することにより、その下面としての基質の

損傷を許し且セラミック被覆内の圧縮応力をセラミック被覆の損傷を生じる値以下のレベルに制限する割れ目が形成される。

セラミック被覆は、強力な熱源を用いてセラミック被覆を部分的に熔融させ、しかる後熔融されたセラミックを凝固させることにより、セグメントに分割される。熔融されたセラミックが凝固する過程に於て発生する収縮により、セラミック被覆をセグメントに分割する効果が発生する。本発明による方法に於ては強力な熱源が必要とされる。今日まで行なわれた実験的研究に於ては連続波炭酸ガスレーザを使用することが含まれているが、電子ビーム装置や水素が燃焼する際の火炎の如き開放火炎などの他の熱源も使用されてよい。約 $1.55 \times 10^4 \text{ watt/cm}^2$ のエネルギー密度が必要であるものと考えられる。しかし必要な条件は、基質又はボンド被覆を熔融させることなくセラミック被覆をその厚さ方向に部分的に熔融させるエネルギー密度とドエルタイムとの組合せとして適宜に決定される。ジルコニアは約2093℃にて熔融し、

典型的な基質及びボンド被覆の材料は約1316℃にて熔融するので、基質を熔融させることなくセラミック被覆を熔融させるためには迅速な加熱が必要である。他方、エネルギー密度が高過ぎるとセラミックが蒸発し、セラミックの蒸発はセラミック材料を浪費することとなり、またそのことを制御することが困難であるので、セラミックが実質的に蒸発することは回避されなければならない。従ってセラミックの実質的な蒸発を惹起することなくセラミック被覆の厚さの10~90%に当たる深さにまでセラミック被覆を熔融させる条件が使用されることが好ましい。熔融された部分がセラミック被覆の厚さの約10%以下である場合には、所望の割れ目ネットワークは完全には発生しない。またセラミック被覆がその厚さの約90%以上に亘って熔融されると、基質及び/又はボンド被覆をも熔融してしまう可能性が高くなってしまふ。セラミック被覆の熔融が行なわれると、熱が基質に伝達されまた大気へ伝達される結果として必然的に熔融されたセラミックの凝固が発生する。セ

ラミックが熔融されているときには、その熔融されたセラミックは基質と応力が平衡した状態にある。しかし凝固時には熔融されたセラミックは体積が大きく減小し、その結果その熔融され凝固する部分に引張り応力が発生される。この引張り応力はセラミックの強度以上のものであり、セラミック被覆に割れ目を発生する。割れ目はセラミック被覆の凝固した部分を貫通して延在し、場合によっては凝固した部分を超えて延在しており、これらの割れ目は割れ目ネットワークを形成し、セラミック被覆を一般に8.25mm程度の大きさであるセグメントに分割する。この割れ目ネットワークはセラミック被覆内に実質的な量の歪許容性を与えるのに必要とされるものである。割れ目の深さは実質的に熔融された部分の深さに等しいが、セラミックの脆性のために、割れ目はボンド被覆の基質との界面に到達するまで容易に内方へ成長する。かかる成長は、被覆された部材の使用中にそれが受ける冷熱サイクルにより又は被覆された部材の使用に先立って割れ目を成長させるために

故意に行なわれる冷熱サイクルにより惹起こされる周期的な応力にセラミック被覆が壊されたときに発生する。

或る条件の下では、セラミック被覆の表面を溶融させる工程前及びその工程中に被覆された基質を予熱することが必要であることが解っている。かくして被覆された基質を予熱することにより、セラミック被覆の表面溶融時にセラミック被覆の剥離が生じることを有効に防止する初期応力状態が形成される。表面溶融工程中には、セラミック層は加熱され、セラミック被覆が実際に溶融する前にセラミック被覆が圧縮応力により基質より剥離する程度にまで膨張する。被覆された物品全体を予熱することにより、金属基質はセラミック被覆よりも大きな比率にて膨張し、これによりセラミック被覆が初期引張り応力状態にもたらされる。表面溶融工程時には、セラミック被覆の膨張は破壊的な圧縮応力を発生するほどには至らない。予熱工程は金属基質がセラミック被覆の厚さに比して実質的な断面積を有する場合に必要である。シ

ート金属製の部材の如き薄い金属よりなる部材の場合には、被覆された基質は応力を解放すべく僅かに撓むので、予熱工程は必要ではない。基質がニッケルであり被覆がジルコニアである場合には、予熱温度は少なくとも427℃であることが好ましい。最大予熱温度を決定する場合には、基質及び又はボンド被覆を溶融してしまう危険性があることに留意しなければならない。また基質が高温度に加熱されると、セラミック被覆の表面溶融により基質が溶融されてしまう可能性が高くなることに留意しなければならない。一般に427～982℃の予熱温度が使用されてよいものと考えられる。

第1図及び第2図に本発明による方法の結果が示されている。第1図及び第2図はレーザによる表面溶融機に於けるセラミック被覆を施されたニッケル基質の断面を100倍にて示す写真である。セラミック材料は20重量%のイットリウムを添加することにより安定化されたジルコニアを含んでおり、プラズマスプレー法により基質に着装さ

れたものである。被覆の初期厚さは約250μであった。レーザ光線はそれが約66、000の長軸と254μの短軸とを有する楕円形断面を有するよう調整された。入力は5 kWであった。第1図はレーザ光線が254000/sinの走査速度にてセラミック被覆の表面に走査された後に於ける結果を示している。かかる処理の結果セラミック層の厚さの約半分が溶融され、所望の割れ目構造が形成された。割れ目はセラミック被覆の溶融された部分を貫通して延在しており、このことを第1図に於てセラミック被覆の溶融された部分に見ることができる。第2図はレーザ光線の走査速度が127000/sinに低減された点を除き第1図に示されたものと同一の条件にて行なわれた処理の結果を示している。この処理の結果溶融された部分の深さが実質的に増大しており、また割れ目が溶融された部分の深さにまで延在していることが解る。

上述の如く、表面溶融により形成された割れ目を冷熱サイクルによってセラミック被覆内に更に成長させることができる。例えば割れ目を生じて

いる被覆された基質を538℃の温度に加熱し、次いでそれを水にて焼入れすることにより基質又はボンド被覆へ向けて割れ目を成長させることができる。

本発明による割れ目を生じている被覆は多数の用途に用いられ得るものであり、ガスタービンエンジンの組合金にて構成された部材を保護するための熱障壁被覆として特に有望なものである。上述の如く、既存のプラズマスプレーされた被覆は上述の如き用途に於ては充分なものではあるが、本発明による方法はセラミック被覆の用途範囲を拡大せし得るものである。本発明による方法は物品の表面全体に対して適用される必要はなく、極端な熱的條件に曝される特定の領域のみに制限されてよいものであることは明らかであろう。

以上に於ては本発明を特定の実施例について詳細に説明したが、本発明はかかる実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内にて種々の実施例が可能であることは当業者にとって明らかであろう。

4. 図面の簡単な説明

第1図はレーザ光線が254cm/minの走査速度にてセラミック被覆の表面に走査されることによりセグメントに分割されたセラミック被覆の断面を100倍にて示す顕微鏡写真である。

第2図はレーザ光線が127cm/minの走査速度にてセラミック被覆の表面に走査されることによりセグメントに分割されたセラミック被覆の断面を100倍にて示す顕微鏡写真である。

特許出願人 ユナイテッド・テクノロジーズ・
コーポレーション
代理人 弁理士 明石昌毅

FIG. 1

100x

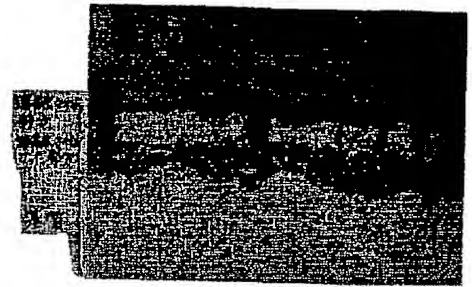
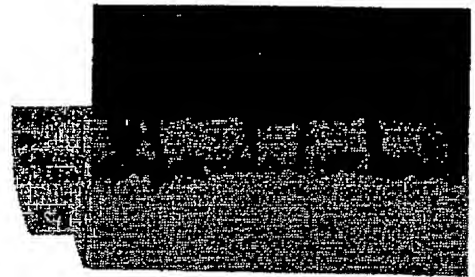


FIG. 2

100x



BEST AVAILABLE COPY